

541, 121

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 août 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/070112 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
D21H 13/40

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000014

(22) Date de dépôt international : 7 janvier 2004 (07.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/00125 8 janvier 2003 (08.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A** [FR/FR]; 130 Avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DROUX, Michel** [FR/FR]; 7, rue de l'Hélia, F-73490 La Ravoire (FR). **DESAINT JEAN, Carl** [FR/FR]; 155 rue Louis Bouvet, F-73250 Saint-Pierre D'Albigny (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A FIBER GLASS AND CELLULOSE MAT IN CATIONIC MEDIUM

(54) Titre : FABRICATION D'UN VOILE EN FIBRES DE VERRE ET DE CELLULOSE EN MILIEU CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a mat containing glass fibers and cellulose fibers, comprising: a step which consists in dispersing in process water chopped glass fibers and cellulose fibers, followed by a step which consists in forming a bed in a forming device by passing the dispersion on a forming fabric through which the process water is drained, the fibers being retained on said fabric, said dispersion comprising at the time of said passage cationic process water; then a step which consists in a heat treatment in a stoving device. Said method enables in particular the production of a web comprising 2 to 12 % of cellulose, 70 to 80 % of glass, 8 to 27 % of binder whereof the tear strength is higher than 430 gf.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un voile comprenant des fibres de verre et des fibres de cellulose, comprenant -une étape de mise en dispersion dans une eau de procédé de fibres coupées de verre et de fibres de cellulose, puis, -une étape de formation d'un lit dans un dispositif de formation par passage de la dispersion sur une toile de formation à travers laquelle l'eau de procédé est drainée, les fibres étant retenues sur ladite toile, ladite dispersion comprenant au moment dudit passage une eau de procédé cationique, puis, -une étape de traitement thermique dans un dispositif d'étuvage. Ce procédé permet notamment la réalisation d'un voile comprenant - 2 à 12 % de cellulose, - 70 à 80 % de verre, - 8 à 27 % de liant et dont la résistance à la déchirure est supérieure à 430 gf.

WO 2004/070112 A1

FABRICATION D'UN VOILE EN FIBRES DE VERRE ET DE CELLULOSE EN MILIEU CATIONIQUE

5 L'invention concerne un procédé de fabrication en milieu cationique d'un voile comprenant des fibres de verre et des fibres de cellulose.

Les voiles comprenant des fibres cellulosiques et des fibres de verre présentent à la fois une forte résistance à la traction et une forte résistance à la déchirure. Cette combinaison de propriétés font de ce type de matériau un
10 excellent candidat pour le renforcement des bardeaux (« shingle » en anglais), souvent appelés « bardeaux canadiens ». Ces bardeaux sont généralement obtenus par imprégnation d'une structure fibreuse comme un voile par un goudron ou asphalte.

On entend par voile (« veil » en anglais) un non-tissé constitué de filaments
15 complètement dispersés. Les voiles de la présente invention ont généralement une masse surfacique allant de 20 à 150 g/m² et plus particulièrement 30 à 130 g/m², par exemple environ 100 g/m².

Le WO 9913154 enseigne un procédé de préparation par voie humide d'un voile verre/cellulose comprenant 5 à 15 % de liant. Selon ce document, la
20 dispersion des fibres est assurée en présence d'un modificateur de viscosité anionique (Nalco 2388) et d'un dispersant dont la nature n'est pas précisée.

Le WO 0111138 enseigne un procédé de préparation en deux étapes comprenant une première étape de préparation d'une suspension comprenant des fibres de cellulose et un polymère cationique, une seconde étape de préparation
25 d'une suspension comprenant des fibres de verre, un dispersant et un modificateur de viscosité, ces deux suspensions étant ensuite réunis avant passage sur une toile de formation. Ce document n'enseigne rien sur le caractère ionique ou non de l'eau de procédé au moment de son passage sur la toile de formation.

La solution aqueuse dans laquelle les fibres sont dispersées est appelée
30 eau de procédé. La demanderesse a découvert que la nature du caractère ionique de l'eau de procédé au moment du passage de la suspension comprenant les deux types de fibres sur la toile de formation revêtait une grande importance pour la qualité de la dispersion elle-même et en conséquence pour l'homogénéité du voile formé. Le procédé selon l'invention est particulièrement simple car il permet

la mise en suspension en une seule étape et directement dans l'eau de procédé à la fois des fibres de verre et des fibres de cellulose.

La fabrication d'un voile en continu implique le passage d'un lit de fibres dispersées par un ensemble de plusieurs dispositifs successifs devant chacun
5 appliquer aux dites fibres un traitement particulier. Le lit de fibres, après sa formation dans un « dispositif de formation », traverse ensuite le cas échéant un « dispositif de dépose de liant » puis un « dispositif d'étuvage ». Le transport du lit au travers de ces dispositifs est réalisé grâce à des tapis défilants, le lit pouvant généralement être amené à passer d'un tapis à l'autre.

10 Le procédé selon l'invention comprend :

- une étape de mise en dispersion dans une eau de procédé de fibres coupées de verre et de fibres de cellulose, puis,

- une étape de formation d'un lit dans un dispositif de formation par passage de la dispersion sur une toile de formation à travers laquelle
15 l'eau de procédé est drainée, les fibres étant retenues sur ladite toile, ladite dispersion présentant au moment dudit passage une charge ionique positive (c'est-à-dire cationique) du fait que l'eau de procédé à cet instant est elle même cationique, de préférence telle que 10 millilitres de l'eau de procédé à cet instant est neutralisable par 1 à 4 millilitres de solution titrante anionique à 1.10^{-3} N puis,

- une étape de traitement thermique dans un dispositif d'étuvage.

Selon l'invention, l'eau de procédé est cationique au moins dès que l'on commence à lui ajouter des fibres. De préférence, l'eau de procédé ainsi que la dispersion qui la contient reste cationique au moins jusqu'au passage sur la toile
25 de formation. Dans un procédé en continu recyclant l'eau de procédé, celle-ci est généralement en permanence cationique. Ainsi, le procédé peut être continu, l'eau de procédé étant recyclée et présentant un caractère cationique tout au long de sa boucle de circulation.

Le caractère cationique de l'eau de procédé est à l'origine d'une dispersion
30 favorable des fibres de verre et de cellulose dès l'introduction de celles-ci dans ladite eau, jusqu'au passage sur la toile de formation. Ainsi, selon l'invention, il n'est pas nécessaire de préparer une pré-dispersion à caractère cationique de l'un des types de fibre (cellulose ou verre) avant de mélanger lesdites fibres avec

l'autre type de fibres. Notamment, Il n'est donc pas nécessaire par exemple d'appliquer un polymère cationique (ni un autre produit à caractère cationique) sur la cellulose dans une dispersion préalable, avant de mélanger ladite cellulose avec la fibre de verre dans l'eau de procédé. Il n'est pas non plus nécessaire
5 d'appliquer un polymère cationique (ni un autre produit à caractère cationique) sur la fibre de verre dans une dispersion préalable, avant de mélanger ladite fibre de verre avec la cellulose dans l'eau de procédé. Ainsi, ni la fibre de cellulose ni la fibre de verre ne sont généralement traitées par une espèce cationique avant d'être introduits dans l'eau de procédé.

10 Le maintien d'un caractère cationique de l'eau de procédé n'exclut pas la présence dans ladite eau si nécessaire d'ingrédients à caractère anionique, non-ionique ou amphotère (c'est-à-dire à la fois cationique et anionique) dès lors que globalement, grâce à la présence d'au moins un autre ingrédient à caractère cationique, le caractère globalement cationique de l'eau de procédé est assuré.
15 Généralement, l'eau de procédé contient au moins un dispersant cationique en quantité suffisante pour que l'eau de procédé soit cationique.

Le caractère ionique de l'eau de procédé peut être déterminé par dosage potentiométrique. Pour cela, on peut notamment utiliser un détecteur de charge de particules comme celui de marque Mutek PCD 03 et un titrateur Mutek Titrator
20 PCD-Two. Le principe de la méthode consiste à neutraliser un volume déterminé (par exemple 10 ml) de l'eau de procédé dont on veut déterminer le caractère cationique, par un volume mesuré d'une solution aqueuse titrante anionique. Comme solution titrante, on peut par exemple utiliser une solution de polyéthylène-sulfonate de sodium (dite « Pes-Na »), par exemple à 10^{-3} N. On peut
25 exprimer le caractère cationique de l'eau de procédé par le nombre de millilitres de solution de Pes-Na nécessaires pour neutraliser 10 millilitres d'eau de procédé dosée.

De préférence l'eau de procédé est cationique de sorte que 10 ml d'eau de procédé puisse être neutralisée par 1 à 10 ml de solution titrante anionique à 10^{-3} N et de manière encore préférée par 1,5 à 4 ml de ladite solution titrante
30 anionique.

Ceci revient également à dire que de préférence, l'eau de procédé est cationique de $1.10^{-4}N$ à $1.10^{-3}N$ et de manière encore préférée de $1,5.10^{-4}N$ à $4.10^{-4}N$.

5 Pour être mises en dispersion dans l'eau, les fibres doivent pouvoir rester à l'état individuel et ne pas se regrouper mélangées dans l'eau de procédé. Si l'on disperse dans l'eau des fils coupés, ensemble de fibres, ces fils doivent pouvoir se défilamentiser en dispersion dans l'eau. On entend par « fil » un ensemble de filaments contigus et comprenant plus particulièrement de 10 à 2000 fibres. Ainsi, les fibres peuvent être introduites dans l'eau de procédé sous la forme de fils
10 comprenant plus particulièrement 10 à 2000 fibres.

Les fibres de verre peuvent avoir été ensimées lors de leur fabrication, pour être rassemblés le cas échéant sous forme de fils, notamment par des liquides d'ensimage comprenant un organosilane et / ou un agent collant (« film former » en anglais). Il est préférable dans ce cas de ne pas sécher les fibres avant de les
15 mettre en dispersion dans l'eau, de façon à éviter qu'ils ne se collent entre eux, ce qui générerait leur dispersion à l'état de filaments individuels.

Les fibres de cellulose sont généralement obtenues à partir de pulpe de bois. Cette pulpe de bois est généralement obtenues à partir de feuilles commerciales en carton que l'on ramollit avec de l'eau. Cette eau utilisée pour
20 ramollir le carton sert ensuite au transport de la pulpe en direction de l'installation de réalisation de la dispersion. Ce mélange eau / pulpe contient généralement juste l'eau suffisante pour pouvoir véhiculer la pulpe par écoulement. Ce mélange pulpe / eau avant d'atteindre le milieu de la dispersion contient généralement de 70 à 99 % en poids d'eau et 1 à 30% en poids de cellulose.

25 La mise en dispersion dans l'eau de procédé des deux types de fibres peut être réalisée, par exemple dans un pulpeur. Cette mise en dispersion peut être réalisée dans un premier temps dans un pulpeur par exemple avec une proportion de fibres telle que la somme de la masse fibres de verre + fibres de cellulose aille de 0,01% à 0,5% en poids de la somme du poids des fibres et de l'eau de
30 procédé.

De préférence, la dispersion fibres/eau de procédé au moment de passer dans l'étape de formation du lit sur la toile de formation est telle que la somme de la masse des fibres représente 0,01 à 0,5% en poids de ladite dispersion et de

préférence 0,02 à 0,05% en poids de ladite dispersion. La dispersion peut subir une diminution de concentration en fibres en passant du pulpeur au dispositif de formation du lit.

5 Dans l'eau de procédé, le rapport de la masse des fibres de verre sur celui de la masse des fibres de cellulose est le même que celui souhaité dans le voile final.

L'eau de procédé peut comprendre un épaississant pour faire augmenter la viscosité de l'eau de procédé. Cet épaississant peut être présent à raison de 0 à 0,5 % en poids dans l'eau de procédé. Cet épaississant peut par exemple être une
10 hydroxyéthylcellulose (par exemple Natrosol 250HHR de Hercules). L'hydroxyéthylcellulose est un composé de type anionique.

L'eau de procédé comprend généralement un dispersant cationique. Ce dispersant cationique peut généralement être présent à raison de 0 à 0,1% en poids dans l'eau de procédé. Ce dispersant cationique peut être par exemple la
15 guanidine ou une amine à chaîne grasse. On peut notamment utiliser l'aérosol C 61 commercialisé par CYTEC. Il peut également s'agir d'une alkylamine polyoxylée.

On introduit de préférence l'épaississant de façon à ce que l'eau de procédé présente à 20°C une viscosité comprise entre 1 et 20 mPa.s et de
20 préférence comprise entre 3 et 16 mPa.s.

La dispersion eau de procédé/fibres est agitée, puis envoyée sur une toile de formation perméable laissant s'écouler l'eau de procédé à travers elle et retenant les fibres à sa surface. L'eau de procédé peut être aspirée pour améliorer son évacuation. L'eau de procédé peut être recyclée pour être de nouveau
25 mélangée avec des fibres. Les fibres forment ainsi un lit en surface de la toile de formation.

Il n'est pas nécessaire de faire passer le lit formé par un dispositif d'application d'un liant si l'on a déjà mis dans la dispersion un liant ou un précurseur de liant du voile final.

30 Cependant, généralement, la dispersion ne comprend pas le liant ou le précurseur du liant final, et ce liant où ce précurseur de liant sont généralement appliqués sur le voile dans un dispositif d'application du liant ou de son précurseur placé entre l'étape de formation du lit et l'étape du traitement thermique.

Le voile final (sec après traitement thermique) comprend généralement 8 à 27 % en poids de liant et plus généralement 15 à 21 % en poids de liant, le reste de la masse du voile étant généralement constitué par la masse des fibres ce qui inclut les éventuels produits d'ensimage qui les recouvrent. Ainsi, le voile final

5 comprend généralement

- 2 à 12 % de cellulose,
- 70 à 80 % de verre,
- 8 à 27 % de liant.

Si l'on choisit d'appliquer au moins une partie du liant total par un dispositif
10 d'application d'un liant, on applique généralement celui-ci sous la forme d'une dispersion aqueuse

- soit par trempage entre deux toiles de formation auquel cas le produit maintenu entre les deux toiles est plongé dans un bain par l'intermédiaire de paires de rouleaux,
- 15 - soit par dépôt sur le lit de fibres, par une cascade, ce qui signifie que la dispersion aqueuse de liant est coulée sur la nappe de fibres selon un filet perpendiculaire à ladite nappe et perpendiculaire au sens de défilement de ladite nappe.

Le liant peut être du type de ceux habituellement utilisés dans ce genre de
20 réalisation. Notamment il peut s'agir d'acétate de polyvinyle (PVAc) plastifié ou styrène acrylique ou acrylique auto-réticulable ou urée formol ou mélamine formol. L'excès de liant peut être évacué par aspiration à travers la toile de formation.

L'étape de traitement thermique a pour but d'évaporer l'eau ainsi que réaliser les éventuelles réactions chimiques entre les différents constituants et/ou
25 pour transformer le précurseur de liant en liant et/ou pour donner au liant sa structure finale. Le traitement thermique peut être réalisé par chauffage entre 140 et 250°C et plus généralement entre 180 et 230°C. La durée du traitement thermique va généralement de 2 secondes à 3 minutes et plus généralement de 20 secondes à 1 minute (par exemple 30 secondes à 200°C). Le voile peut être
30 séché et traité thermiquement en étuve à air chaud à circulation au travers du tapis.

La figure 1 représente schématiquement un procédé industriel de préparation en continu d'un voile selon l'invention. Les fibres de verre sont

introduites en (g) dans un pulpeur et les fibres de cellulose sont introduites en (c) dans le même pulpeur en présence d'eau de procédé et sous agitation pour former une dispersion. Le mélange se déverse ensuite éventuellement dans un bac de stockage 2 à travers la canalisation 3, la fonction du bac de stockage étant de d'augmenter la durée de mélange entre les filaments et l'eau de procédé. Ce bac de stockage est facultatif. Le mélange est ensuite amené à travers la canalisation 4 à la canalisation 5, laquelle rassemble le flux de mélange provenant de la canalisation 4 à un flux d'eau de procédé recyclé et provenant de la caisse de tête 6 (« head box » en anglais) à travers la canalisation 7. A ce niveau, la teneur en fibres dans le mélange fibres/eau de procédé est fortement abaissée. De l'eau de procédé est drainée en 14 et éventuellement aspirée en 15 à travers la toile de formation 8 et est recyclée par l'intermédiaire de la canalisation 17. Cette eau recyclée est ensuite partagée en 16, par exemple pour environ 10% pour retourner vers le pulpeur à travers la canalisation 10 et pour environ 90% pour retourner vers la caisse de tête 6 à travers les canalisations 9, 7 puis 5. La circulation dans les canalisations est assurée par les pompes 11, 12 et 13. La pompe 11 est appelée pompe principale (« fan pump » en anglais). Le voile en formation 18 fait ensuite un « saut de tapis » vers le dispositif d'étuvage 19 réalisant le traitement thermique, et le voile final est enroulé en 20.

L'invention permet la réalisation de voiles dont la résistance à la déchirure peut même être supérieure à 430 voire supérieure à 450 gf tel que mesuré par la norme ISO 1974, et ce tout en montrant une forte résistance à la traction, généralement supérieure à 22 kgf telle que mesurée selon la norme ISO 3342 adaptée en ce que la largeur du gabarit de découpe de l'éprouvette est de 50 mm et que la vitesse de déplacement des pinces est de 50 mm/min \pm 5 mm/min. Ceci vaut notamment pour un voile selon l'invention dont le rapport massique verre/cellulose (hors liant) va de 2,4 / 97,5 à 14,6 / 85,3.

EXEMPLE

Dans ce qui suit, on décrit un mode de réalisation de laboratoire non continu. On prépare une eau de procédé cationique contenant :

- 0,25 % en poids d'hydroxyéthyl cellulose (de marque Natrosol 250HHR de la société Hercules) en tant qu'épaississant,

- 0,015% en poids d'Aérosol C61 de Cytec (tensio-actif « complexe d'alkylguanidine-amine-ethanol dans l'isopropanol ») en tant que dispersant cationique,
- de l'eau pour compléter à 100% la composition de l'eau de procédé.

5 Elle présente le caractère cationique requis au sens de la présente invention compte tenu de ce qu'on mesure 2,6 ml de contre-ion à une concentration de $10^{-3}N$ pour 10 ml d'eau de procédé.

On met dans 5 litres de cette eau de procédé:

- 10 - 3 grammes de suspension de fibre de cellulose dans l'eau dont les caractéristiques sont : raffinage de 60°SR, siccité de 14,5% (soit 14,5 % de matière sèche),
- 8 grammes de fibre de verre de diamètre filamenteux d'environ 13 μm coupée à une longueur d'environ 18 mm.

15 La viscosité de l'eau de procédé est de 15 mPa.s à 20°C avant introduction des fibres de cellulose et de verre.

Après 7 minutes de forte agitation de cette dispersion, on met cette pré-dispersion dans une formette (« hand sheet mold » en anglais) de laboratoire rectangulaire (30 cm x 30 cm) contenant 25 litres de l'eau de procédé. L'eau est ensuite drainée et le mélange de fibres est récupéré sur une toile de formation.

20 Le voile formé sur la toile passe sur une fente d'aspiration où l'eau de procédé en excès est aspirée. La formette est ensuite imprégnée par un liant (de type urée-formaldéhyde auto-réticulable) en dispersion aqueuse par trempage entre deux toiles de formation. L'excès de liant est évacué par passage sur une fente d'aspiration.

25 La feuille obtenue est ensuite séchée et traitée thermiquement en étuve à air chaud 90 secondes à 200°C).

30 L'invention mène à un voile dont le grammage est de 100 g/m². Ce voile présente un niveau de résistance à la déchirure élevée. Le tableau ci-dessous donne des valeurs de résistance à la traction et de résistance à la déchirure en fonction du rapport massique verre/cellulose :

Verre/cellulose	100/0	99/1	95/5	90/10	85/15	80/20
Déchirure (gf)	395	410	468	469	396	420

Traction (kgf)	24	24	24	23	22	20
----------------	----	----	----	----	----	----

On constate que la résistance à la déchirure est supérieure de 19% pour les voiles contenant 5 et 10 % de cellulose par rapport aux autres voiles, tout en ayant des résistances à la traction très élevées.

5

EXEMPLE COMPARATIF

Dans ce qui suit, on décrit un mode de réalisation de laboratoire non continu. On prépare une eau de procédé anionique contenant :

- 10 - 0,0044% en poids de polyacrylamide anionique (de marque Nalco D 9641 de la société Nalco) en tant qu'épaississant,
- 0,0044% en poids d'alkylamine grasse éthoxylée (de marque Schercopol DSB 140 de la société Scher Chemicals) en tant que dispersant cationique,
- de l'eau pour compléter à 100% la composition de l'eau de procédé.

15 Elle présente le caractère anionique compte tenu de ce qu'on mesure 1,6 ml de contre-ion (solution titrante cationique : Poly-DADMAC = Poly diallyl dimethyl ammonium chloride) à une concentration de $10^{-3}N$ pour 10 ml d'eau de procédé.

On met dans 5 litres de cette eau de procédé:

- 20 - 3 grammes de suspension dans l'eau de fibre de cellulose dont les caractéristiques sont : raffinage de 60°SR, siccité de 14,5% (soit 14,5 % de matière sèche),
- 8 grammes de fibre de verre de diamètre filamenteuse d'environ 13 μm coupée à une longueur d'environ 18 mm.

25 La viscosité de l'eau de procédé est de 2,6 mPa.s à 20°C avant introduction des fibres de cellulose et de verre.

Après 7 minutes de forte agitation de cette dispersion, on met cette pré-dispersion dans une formette de laboratoire rectangulaire (30 cm x 30 cm) contenant 25 litres de l'eau de procédé. L'eau est ensuite drainée et le mélange
30 de fibres est récupéré sur une toile de formation.

La répartition des fibres sur la toile est très mauvaise . Il y a floculation de l'ensemble des fibres (verre et cellulose) due au caractère anionique de l'eau de

procédé. Le réseau fibreux ne comporte que des fibres réagglomérées. Il est possible de passer sur une fente d'aspiration où l'eau de procédé en excès est aspirée, d'imprégner les fibres par un liant (de type urée-formaldéhyde auto-réticulable) en dispersion aqueuse par trempage entre deux toiles de formation, d'évacuer l'excès de liant par passage sur une fente d'aspiration et de sécher et
5 traiter thermiquement la structure fibreuse en étuve à air chaud 90 secondes à 200°C.

Cependant, la structure fibreuse obtenue n'a aucune tenue et il est impossible de réaliser des tests de résistance mécanique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un voile comprenant des fibres de verre et des fibres de cellulose, comprenant :
 - 5 -une étape de mise en dispersion dans une eau de procédé de fibres coupées de verre et de fibres de cellulose, puis,
 - une étape de formation d'un lit dans un dispositif de formation par passage de la dispersion sur une toile de formation à travers laquelle l'eau de procédé est drainée, les fibres étant retenues sur ladite toile, ladite dispersion comprenant au moment dudit passage une eau de
10 procédé cationique, puis,
 - une étape de traitement thermique dans un dispositif d'étuvage.
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation, l'eau de procédé est cationique de $1.10^{-4}N$ à $1.10^{-3}N$.
- 15 3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation, l'eau de procédé est cationique de $1,5.10^{-4}N$ à $4.10^{-4}N$.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le procédé est continu, l'eau de procédé étant recyclée et
20 présentant un caractère cationique tout au long de sa boucle de circulation.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'eau de procédé comprend un dispersant cationique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
25 que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation la somme de la masse des fibres représente 0,01 à 0,5% en poids de ladite dispersion.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation la
30 somme de la masse des fibres représente 0,02 à 0,05% en poids de ladite dispersion.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation

l'eau de procédé présente à 20°C une viscosité comprise entre 1 et 20 mPa.s.

- 5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moment du passage de la dispersion sur la toile de formation l'eau de procédé présente à 20°C une viscosité comprise entre 3 et 16 mPa.s.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape comprenant un « dispositif de dépose de liant » entre la formation du lit et le traitement thermique.
- 11 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé entre 140 et 250°C.
- 12 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le voile final comprend
- 15 - 2 à 12 % de cellulose,
- 70 à 80 % de verre,
- 8 à 27 % de liant.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le voile final présente une masse surfacique allant de 20 à 150 g/m².
- 21 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le voile final présente une masse surfacique allant de 30 à 130 g/m².
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la fibre de cellulose est introduite dans l'eau de procédé sous la forme d'un mélange eau / pulpe.
- 30 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la cellulose n'est pas traitée par un polymère cationique avant d'être introduite dans l'eau de procédé.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ni la fibre de cellulose ni la fibre de verre ne sont traitées par une espèce cationique avant d'être introduits dans l'eau de procédé.
18. Voile comprenant
- 2 à 12 % de cellulose,

- 70 à 80 % de verre,
- 8 à 27 % de liant.

dont la résistance à la déchirure est supérieure à 430 gf telle que mesuré par la norme ISO 1974.

5

19. Voile selon la revendication précédente caractérisé en ce que la résistance à la déchirure est supérieure à 450 gf telle que mesuré par la norme ISO 1974.

10

20. Voile selon l'une des revendications de voile précédentes caractérisé en ce que la résistance à la traction est supérieure à 22 kgf telle que mesurée selon la norme ISO 3342 adaptée en ce que la largeur du gabarit de découpe de l'éprouvette est de 50 mm et que la vitesse de déplacement des pinces est de 50 mm/min \pm 5 mm/min.

15

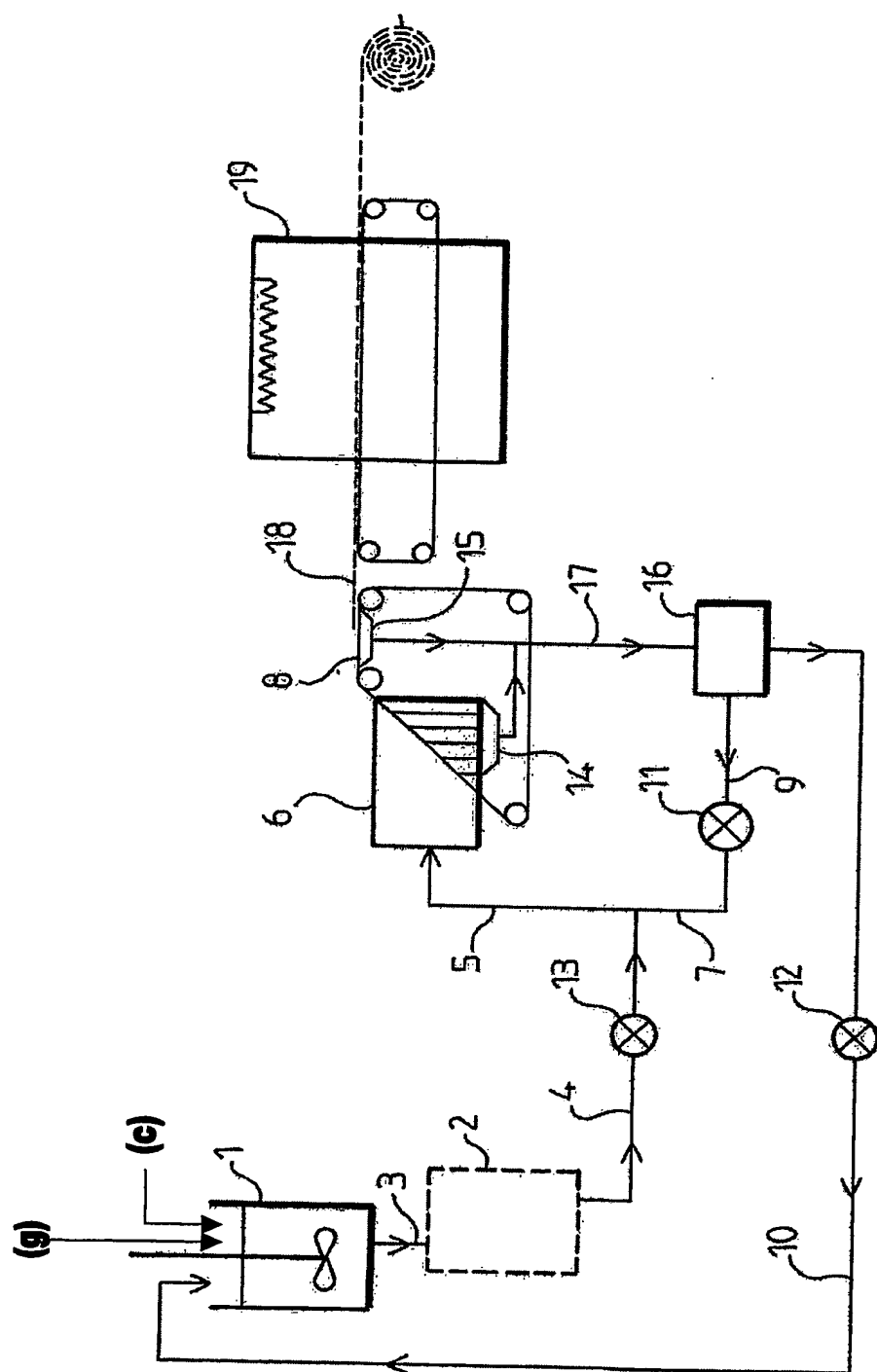


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H13/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/11138 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP ; DONG DAOJIE (US)) 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application	
A	WO 99/13154 A (ELK CORP OF DALLAS) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application	
A	US 6 488 811 B1 (DONG DAOJIE) 3 December 2002 (2002-12-03)	
A	GB 753 485 A (HAWLEY PRODUCTS CO) 25 July 1956 (1956-07-25)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 2004

Date of mailing of the international search report

30/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000014

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0111138	A	15-02-2001	US	6251224 B1	26-06-2001
			AU	6374000 A	05-03-2001
			CA	2391326 A1	15-02-2001
			EP	1218595 A1	03-07-2002
			WO	0111138 A1	15-02-2001
WO 9913154	A	18-03-1999	US	5965638 A	12-10-1999
			AU	739737 B2	18-10-2001
			AU	9301498 A	29-03-1999
			CA	2303166 A1	18-03-1999
			EP	1023492 A1	02-08-2000
			WO	9913154 A1	18-03-1999
			US	6146705 A	14-11-2000
			US	6316085 B1	13-11-2001
US 6488811	B1	26-12-2002	US	2002195216 A1	26-12-2002
			WO	02088465 A1	07-11-2002
GB 753485	A	25-07-1956	NONE		

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 D21H13/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/11138 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP ; DONG DAOJIE (US)) 15 février 2001 (2001-02-15) cité dans la demande	
A	WO 99/13154 A (ELK CORP OF DALLAS) 18 mars 1999 (1999-03-18) cité dans la demande	
A	US 6 488 811 B1 (DONG DAOJIE) 3 décembre 2002 (2002-12-03)	
A	GB 753 485 A (HAWLEY PRODUCTS CO) 25 juillet 1956 (1956-07-25)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juillet 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/07/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Songy, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000014

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0111138	A	15-02-2001	US 6251224 B1	26-06-2001
			AU 6374000 A	05-03-2001
			CA 2391326 A1	15-02-2001
			EP 1218595 A1	03-07-2002
			WO 0111138 A1	15-02-2001
WO 9913154	A	18-03-1999	US 5965638 A	12-10-1999
			AU 739737 B2	18-10-2001
			AU 9301498 A	29-03-1999
			CA 2303166 A1	18-03-1999
			EP 1023492 A1	02-08-2000
			WO 9913154 A1	18-03-1999
			US 6146705 A	14-11-2000
			US 6316085 B1	13-11-2001
US 6488811	B1	26-12-2002	US 2002195216 A1	26-12-2002
			WO 02088465 A1	07-11-2002
GB 753485	A	25-07-1956	AUCUN	